

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 0 日
Date of Application:

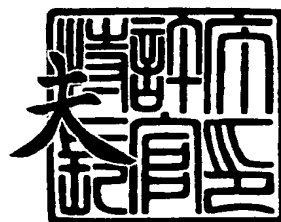
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 1 5 6 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 1 1 5 6 9]

出 願 人 松 下 電 器 産 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 5 1 7 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 2032450001

【提出日】 平成15年 1月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/205
H01L 33/00
H01S 5/223
H01S 5/343

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 北岡 康夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 峯本 尚

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 木戸口 勲

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 石橋 明彦

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000040
【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
【代表者】 池内 寛幸
【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0108331

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 III族窒化物基板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (i) 基板上に、空隙を備えるIII族窒化物層を形成する工程と、

(ii) 窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属とを含む融液に前記II族窒化物層の表面を接触させることによって、前記少なくとも1つのIII族元素と窒素とを反応させて前記III族窒化物層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程と、

(iii) 前記基板を含む部分と前記III族窒化物結晶を含む部分とを、前記空隙の近傍において分離する工程とを含むIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項 2】 前記少なくとも1つの元素がガリウムであり、前記III族窒化物結晶がGaN結晶である請求項1に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項 3】 前記窒素を含む雰囲気が加圧雰囲気である請求項1または2に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項 4】 前記(iii)の工程において、前記基板の線膨張係数と前記III族窒化物結晶の線膨張係数との差によって発生する応力を利用して分離を行う請求項1または2に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項 5】 前記(i)の工程が、

(i-1) 前記基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ である）で表される第1の半導体層を形成する工程と、

(i-2) 前記第1の半導体層の一部を除去して凸部を形成する工程と、

(i-3) 組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ である）で表される第2の半導体層を前記第1の半導体層の凸部の上面から成長させることによって、前記凸部以外の部分が空隙となった前記III族窒化物層を形成する工程を含み、

前記(iii)の工程において前記凸部の上面において前記第1の半導体層と前記第2の半導体層とを分離する請求項1または2に記載のIII族窒化物基板の製

造方法。

【請求項 6】 前記上面が C 面である請求項 5 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 7】 前記 (i-2) の工程において前記凸部がストライプ状に形成される請求項 5 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 8】 前記 (i-2) の工程において、前記凸部の上面以外の凹部の部分をマスク膜によって覆う請求項 5 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 9】 前記マスク膜は、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウムまたは酸化ニオブからなる請求項 8 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 10】 前記マスク膜は、高融点金属または高融点金属化物からなる請求項 8 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 11】 前記マスク膜は、タンゲステン、モリブデン、ニオブ、タンゲステンシリサイド、モリブデンシリサイドまたはニオブシリサイドからなる請求項 10 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 12】 (I) 基板の表面を加工して凸部を形成する工程と、

(II) 前記凸部の上面から III 族窒化物層を成長させることによって、前記基板と前記 III 族窒化物層との間に空隙が形成された種結晶基板を形成する工程と、

(III) 窒素を含む加圧雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも 1 つの III 族元素とアルカリ金属とを含む融液に前記 III 族窒化物層の表面を接触させることによって、前記少なくとも 1 つの II 族元素と窒素とを反応させて前記 III 族窒化物層上に III 族窒化物結晶を成長させる工程と、

(IV) 前記基板を含む部分と前記 III 族窒化物結晶を含む部分とを前記空隙の近傍において分離する工程とを含む III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 13】 前記基板がサファイア基板である請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 14】 前記アルカリ金属が、ナトリウム、リチウムおよびカリウム

から選ばれる少なくとも1つである請求項1ないし12のいずれかに記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項15】 前記融液が、アルカリ土類金属をさらに含む請求項1ないし12のいずれかに記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項16】 基板と、前記基板上に形成された半導体素子とを備える半導体装置であって、

前記基板が、請求項1ないし15のいずれかに記載の製造方法によって製造されたIII族窒化物基板である半導体装置。

【請求項17】 前記半導体素子が、レーザダイオードまたは発光ダイオードである請求項16に記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、III族窒化物基板（III族窒化物結晶を含む基板）の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

窒化ガリウム（GaN）などのIII族窒化物化合物半導体（以下、III族窒化物半導体またはGaN系半導体という場合がある）は、青色や紫外光を発光する半導体素子の材料として注目されている。青色レーザダイオード（LD）は、高密度光ディスクやディスプレイに応用され、また青色発光ダイオード（LED）はディスプレイや照明などに応用される。また、紫外線LDはバイオテクノロジーなどへの応用が期待され、紫外線LEDは蛍光灯の紫外線源として期待されている。

【0003】

LDやLED用のIII族窒化物半導体（たとえばGaN）の基板は、通常、気相エピタキシャル成長によって形成されている。たとえば、サファイア基板上にIII族窒化物結晶をヘテロエピタキシャル成長させた基板などが用いられている。しかしながら、サファイア基板とGaN結晶とは、格子定数に13.8%の差があり、線膨張係数にも25.8%の差がある。このため、気相エピタキシャル

成長によって得られる GaN 薄膜では結晶性が十分ではない。この方法で得られる結晶の転位密度は、通常、 $10^8 \text{ cm}^{-2} \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であり、転位密度の減少が重要な課題となっている。この課題を解決するために、転位密度を低減する取り組みが行われており、たとえば ELOG (Epitaxial lateral overgrowth) 法が開発されている。この方法によれば、転位密度を $10^5 \text{ cm}^{-2} \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 程度まで下げることができるが、作製工程が複雑である。

【0004】

一方、気相エピタキシャル成長ではなく、液相で結晶成長を行う方法も検討されてきた。しかしながら、GaN や AlN などの III 族窒化物単結晶の融点における窒素の平衡蒸気圧は 1 万気圧以上であるため、従来、GaN を液相で成長させるためには 1200°C で 8000 気圧の条件が必要とされてきた。これに対し、近年、Na フラックスを用いることで、 750°C 、50 気圧という比較的低温低圧で GaN を合成できることが明らかにされた。

【0005】

最近では、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気下において Ga と Na との混合物を 800°C 、50 気圧で溶融させ、この融液を用いて 96 時間の育成時間で、最大結晶サイズが 1.2 mm 程度の単結晶が得られている（たとえば特許文献 1）。

【0006】

また、サファイア基板上に有機金属気相成長 (MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法により GaN 結晶層を成膜したのち、液相成長 (LPE: Liquid phase epitaxy) 法によって単結晶を成長させる方法も報告されている。

【0007】

【特許文献 1】

特開 2002-293696 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

III族窒化物基板の製造には、通常、サファイア基板などが用いられている。しかしながら、これらの基板とIII族窒化物結晶とは、格子定数や熱膨張係数が異なるため、これらの基板を用いてIII族窒化物結晶を成長させると、基板に歪みや反りが生じる場合があった。そのため、結晶育成中に基板が破損したり、形成された半導体基板を用いてデバイスを製造する場合に製造が難しくなったりする場合があった。たとえば、デバイス製造工程で用いられるステッパーなどでは、マスクの位置あわせが困難となる場合がある。

【0009】

このような状況に鑑み、本発明は、良質なIII族窒化物結晶のみからなり反りが小さい基板を製造することが可能な製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の製造方法は、(i) 基板上に、空隙を備えるIII族窒化物層を形成する工程と、(ii) 窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属とを含む融液に前記III族窒化物層の表面を接触させることによって、前記少なくとも1つのIII族元素と窒素とを反応させて前記III族窒化物層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程と、(iii) 前記基板を含む部分と前記III族窒化物結晶を含む部分とを、前記空隙の近傍において分離する工程とを含む。なお、この明細書において、III族窒化物とは、特に限定がない限り、組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ (ただし $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) で表される半導体を意味する。なお、組成比が負の値になることはないため、 $0 \leq 1 - x - y \leq 1$ を満たすことはいうまでもない(他の組成式においても同様である)。

【0011】

また、本発明の半導体装置は、基板と、前記基板上に形成された半導体素子とを備える半導体装置であって、前記基板が、上記本発明の製造方法によって製造されたIII族窒化物基板である。この半導体素子は、レーザダイオードまたは発光ダイオードであってもよい。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0013】

本発明の方法は、III族窒化物基板を製造するための方法である。この方法によれば、III族窒化物半導体単結晶のみからなる基板を製造できる。

【0014】

この方法では、まず、基板上に、空隙を備えるIII族窒化物層を形成する（工程（i））。基板には、たとえばサファイア基板を用いることができる。空隙を備えるIII族窒化物層を形成する方法の一例を以下に説明する。

【0015】

まず、基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ である）で表される第1の半導体層を形成する（工程（i-1））。第1の半導体層は、たとえば、MOCVD法やMBE法で形成できる。

【0016】

次に、前記第1の半導体層の一部を除去して凸部を形成する（工程（i-2））。凸部は、フォトリソグラフィーとエッチングとを組み合わせた公知の方法で形成できる。凸部の上面は、通常、C面となる。凸部の形状は、以下の工程で基板の分離を行いやすい形状が選択され、たとえばストライプ状やドット状に形成することができる。凸部の面積は、全体の面積の50%以下であることが好ましい。ストライプ状の凸部を形成する場合、凸部の幅は、たとえば $1\mu m \sim 5\mu m$ であり、隣接する凸部間の幅は、たとえば $5\mu m \sim 20\mu m$ である。

【0017】

工程（i-2）では、凸部の上面以外の部分（凹部）をマスク膜によって覆うことが好ましい。マスク膜は、たとえば、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウムまたは酸化ニオブで形成できる。また、マスク膜は、融点が高い（融点が $1000^\circ C$ 以上）の高融点金属または高融点金属化合物で形成してもよい。具体的には、タングステン、モリブデン、ニオブ、タングステンシリサイド、モリブデンシリサイドまたはニオブシリサイドで形成してもよい。

【0018】

次に、組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ である) で表される第2の半導体層を前記第1の半導体層の凸部の上面から成長させることによって、前記凸部以外の部分が空隙となった前記III族窒化物層を形成する工程 ((i-3))。第2の半導体層は、第1の半導体層と同じ組成でもよいし、異なる組成でもよい。第2の半導体層は、たとえばMOCVD法やMBE法で形成できる。凸部の上面(C面)から成長した第2の半導体層は、上方および横方向に成長するため、隣接する凸部から成長した第2の半導体層が空間中でドッキングしてブリッジ構造を形成する。このようにして、凸部以外の部分に空隙が形成されたIII族窒化物層が形成される。このようにして得られたIII族窒化物半導体の結晶層を種結晶として、以下の工程(ii)で結晶成長を行う。

【0019】

次に、窒素を含む雰囲気下(好ましくは100気圧以下の加圧雰囲気)において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのII族元素とアルカリ金属とを含む融液に前記III族窒化物層の表面を接触させることによって、前記少なくとも1つのIII族元素と窒素とを反応させて前記III族窒化物層上にIII族窒化物結晶を成長させる(工程(ii))。窒素を含む雰囲気下としては、たとえば、窒素ガスや、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気を適用できる。アルカリ金属には、ナトリウム、リチウムおよびカリウムから選ばれる少なくとも1つ、すなわち、それらの1つまたはそれらの混合物が用いられ、これらは通常、フラックスの状態で用いられる。

【0020】

融液は、たとえば、材料を坩堝に投入して加熱することによって調製される。融液を作製したのち、融液を過飽和の状態とすることによって半導体結晶が成長する。材料の溶融および結晶成長は、たとえば、温度が700℃~1100℃程度で、圧力が1気圧~50気圧程度で行われる。なお、融液は、アルカリ土類金属をさらに含んでもよい。アルカリ土類金属としては、たとえば、Ca、Mg、Sr、Ba、Beなどを用いることができる。

この方法によれば、組成式 $Al_sGa_tIn_{1-s-t}N$ (ただし $0 \leq s \leq 1$ 、 $0 \leq t$

≤ 1) で表されるIII族窒化物結晶が得られる。たとえば、材料となるIII族元素としてガリウムのみを用いることによってGaN結晶が得られ、材料となるIII族元素としてガリウムおよびアルミニウムを用いることによって組成式 $Al_sGa_{1-s}N$ (ただし $0 \leq s \leq 1$) で表される結晶が得られる。

【0021】

次に、前記基板を含む部分と前記III族窒化物結晶を含む部分とを、前記空隙の近傍において分離する(工程(iii))。この分離工程は、機械的に行ってもよいし、前記基板の線膨張係数と前記III族窒化物結晶の線膨張係数との差によって発生する応力を利用して行ってもよい。線膨張係数の差を利用する場合には、たとえば工程(ii)ののちの冷却工程(自然冷却を含む)で分離を行うことができる。なお、上述した(i-1)~(i-3)の工程を行う場合には、工程(iii)では、前記凸部の上面において前記第1の半導体層と前記第2の半導体層とを分離する。

【0022】

このようにして、III族窒化物結晶のみからなる基板が得られる。なお、上述した一例では、III族窒化物層に凸部を形成する場合について説明したが、凸部は基板に形成してもよい。この場合の製造方法を以下に説明する。

【0023】

この場合には、まず、基板の表面を加工して凸部を形成する(工程(I))。基板には、たとえば表面がC面であるサファイア基板を用いることができる。凹凸部の形成は、たとえばフォトリソグラフィ工程と、塩素ガスを用いたドライエッチングにより、作製することができる。

【0024】

次に、前記凸部の上面からIII族窒化物層を成長させることによって、前記基板と前記III族窒化物層との間に空隙が形成された種結晶基板を形成する(工程(II))。III族窒化物層は、MOCVD法やMBE法で形成できる。ここで形成されたIII族窒化物半導体の結晶層を種結晶として、以下の工程で結晶成長を行う。

【0025】

次に、窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属とを含む融液に前記II族窒化物層の表面を接触させることによって、前記少なくとも1つのIII族元素と窒素とを反応させて前記III族窒化物層上にIII族窒化物結晶を成長させる（工程（III））。その後、前記基板を含む部分と前記III族窒化物結晶を含む部分とを前記空隙の近傍において分離する（工程（IV））。工程（III）および（IV）は、上述した工程（ii）および（iii）と同様であるため、重複する説明は省略する。工程（III）では、基板の凸部の上面において基板の分離が行われる。

【0026】

空隙を有する基板を種結晶として用いることにより、サファイア基板をGaN単結晶と分離することができる。この分離工程は、機械的に行ってもよいし、前記基板の線膨張係数と前記III族窒化物結晶の線膨張係数との差によって発生する応力を利用して行ってもよい。線膨張係数の差を利用する場合には、たとえば工程II)ののちの冷却工程（自然冷却を含む）で分離を行うことができる。

【0027】

【実施例】

以下、実施可能な例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

【0028】

（実施例1）

実施例1では、サファイア基板上に、有機金属気相成長（MOCVD：Metal Organic Chemical Vapor Deposition）法や分子線エピタキシー（MBE：Molecular Beam Epitaxy）法によってGaN結晶を成膜し、液相エピタキシャル成長（LPE：Liquid Phase Epitaxy）法、ハイドライド気相成長（HVP E法）によってGaN系単結晶基板を得る方法について説明する。ここでいうGaN系結晶とは、組成式 $Al_sGa_tIn_{1-s-t}N$ （ただし、 $0 \leq s \leq 1$ 、 $0 \leq t \leq 1$ ）で表される半導体を意味する。本実施例では、GaN単結晶基板を製造する場合を例に挙げて説明するが、AlGaNやAlNといった単結晶基板を製造する場合も同様の方法で行うことができる。

【0029】

まず、図1(a)に示すように、サファイア(結晶性 Al_2O_3)からなるサファイア基板11上に、MOCVD法によってGaNからなるシード層12を形成する。具体的には、基板温度が約 $1020^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ になるようにサファイア基板を加熱したのち、トリメチルガリウム(TM G)と NH_3 とを基板上に供給することによって、GaNからなるシード層12を成膜する。なお、シード層12のIII族元素は、ガリウムに限らず、アルミニウムまたはインジウムを含んでもよい。すなわち、シード層12は、組成式 $\text{Al}_u\text{Ga}_v\text{In}_{1-u-v}\text{N}$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ である)で表される半導体結晶であればよい。

【0030】

次に、図1(b)に示すように、シード層12の上面側の一部をエッチングすることによって、ストライプ状の凸部を形成する。具体的には、まず、シード層12の上面にレジスト膜を塗布したのち、塗布したレジスト膜をフォトリソグラフィ法によってストライプ状にパターニングすることによってレジストパターン13を形成する。続いて、レジストパターン13をマスクとして、シード層12に対してドライエッチングを行なうことによって、シード層12の上部に、断面幅が約 $3\mu\text{m}$ の凸部と断面幅が約 $12\mu\text{m}$ の凹部とを1周期とする周期構造を形成する。以下の工程において基板の分離を容易にするために、凸部の幅は狭い方が好ましい。なお、本実施例では凸部をストライプ構造としたが、それ以外の構造であっても問題はない。例えば、ドット状の構造を面内に配置してもよい。

【0031】

次に、図1(c)に示すように、凹部の部分にのみマスク膜14を形成する。なお、マスク膜14は、凹部の側壁面の全面を覆っていてもよく、壁面の一部のみを覆っていてもよい。マスク膜14は、たとえば以下のように形成する。まず、電子サイクロトロン共鳴(ECR)スパッタ法を用いて、シード層12およびレジストパターン13を覆うように、窒化シリコン(SiN_x)からなる薄膜を堆積させる。ここで、シリコンの原料には、固体シリコンを用い、反応性ガスには窒素を用い、プラズマガスにはアルゴンを用いることができる。このように、ECRスパッタ法を用いてマスク膜を形成することによって、良質のマスク膜を

低温で形成することができる。次に、レジスタパターン 13 をリフトオフすることによって、レジスタパターン 13 およびレジスタパターン 13 上のマスク膜 14 を除去する。このようにして、凸部の上面（C 面）が露出した状態にする。

【0032】

次に、図 1（d）に示すように、露出した凸部の上面を種結晶として GaN 結晶からなる選択成長層 15 を再成長させる。たとえば、低圧の MOCVD 法（26600 Pa（200 Torr）、1050℃）によって、GaN を形成する。選択成長層 15 は、マスク膜 14 で覆われていない凸部の上面から選択的に成長する。選択成長層 15 は、各凸部の上面から上方に成長すると共に、基板面に平行な方向にも成長（ラテラル成長）する。凸部の上面から横方向に成長した GaN は、隣の凸部から成長した GaN と空間上（凹部のほぼ中央部）でドッキングし、エアブリッジ構造を形成する。これにより、横方向に成長した部分の転位密度を低減できる。

【0033】

このように選択成長層 15 を成長させることによって、複数の凸部の上面から成長する各結晶体は一体化され、且つ、その上面は C 面となる。結果として、シード層 12 と選択成長層 15 とは、空隙を備える半導体層を構成する。このようにして、空隙を備える半導体層が形成された種結晶基板（エアブリッジ構造基板）が得られる。なお、選択成長層 15 の III 族元素は、ガリウムに限らず、アルミニウムまたはインジウムを含んでもよい。すなわち、選択成長層 15 は、組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ である）で表される半導体結晶であればよい。

【0034】

次に、得られた種結晶基板を用いて、選択成長層 15 上に LPE 法によって GaN 結晶 16 を育成する（図 1（e））。その後、サファイア基板 11 を含む部分と、GaN 結晶 16 を含む部分とを、凸部の上面で分離する（図 1（f））。このようにして、GaN 結晶のみからなる基板が得られる。

【0035】

以下、GaN 結晶 16 の成長方法について説明する。図 2 に、用いられる LP

E装置の一例を示す。

【0036】

図2のLPE装置は、原料ガスである窒素ガス、またはアンモニアガス (NH_3 ガス) と窒素ガスとの混合ガスを供給するための原料ガスタンク21と、育成雰囲気圧力を調整するための圧力調整器22と、結晶育成を行うためのステンレス容器23と、電気炉24とを備える。ステンレス容器23の内部には、坩堝25がセットされている。坩堝25は、ボロンナイトライド(BN)やアルミナ (Al_2O_3) などからなる。坩堝25は、温度を600℃～1000℃に制御できる。雰囲気圧力は、圧力調整器22によって100気圧以下の範囲で制御できる。

【0037】

以下、GaN結晶103の成長方法について説明する。まず、GaとフラックスであるNaとを規定量秤量して、種結晶基板(図1(d)の基板)とともに坩堝25内にセットした。本実施例では、GaとNaとのモル比を2.7:7.3とした。なお、比較のため、エアブリッジ構造ではない一般的な種結晶基板(サファイア基板上にGaN層を成膜した基板)も同時にセットして結晶成長を行った。次に、坩堝25を800℃に保持し、5atmの圧力でアンモニア(40%)が混合された窒素ガスを供給した。アンモニアを混合することによって、育成時の雰囲気圧力を低減できるが、必ずしもアンモニアを混入する必要はない。アンモニアを混入しない窒素ガス雰囲気でも、50atmの圧力下で結晶を育成することができる。この状態で温度と圧力とを一定に保持し、96時間LPE成長を行った。このようにして得られたGaN結晶16の厚さは、100μmであった。

【0038】

基板であるサファイアの線膨張整数は $7.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ であり、一方、成長したGaNの線膨張係数は、 $5.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ である。そのため、一般的な種結晶基板を用いて結晶成長を行ったサンプルでは、育成温度が高温(たとえば800℃)であるため、室温状態では大きな反りが発生した。このような反りの発生は、デバイス作製プロセスにおけるマスク合わせなどの工程において大きな問

題となる。一方、本発明の種結晶基板（エアブリッジ構造基板）上に GaN 結晶を成長させたサンプルでは、結晶育成後の冷却時にシード層 12 と選択成長層 15 との界面で、基板が分離した。これは、結晶育成後の冷却時において線膨張係数の差によって応力が生じたこと、および凸部の面積が小さいために応力が凸部に集中することによるものと考えられる。このようにして、GaN 結晶のみが分離した GaN 単結晶基板が得られた。

【0039】

得られた GaN 単結晶に電子線を照射してカソードルミネッセンス（cathodo-luminescence：CL）の面内分布を観測することによって、転位密度を評価した。転位部分は、発光強度が弱いため黒点として観測される。本実施例で得られた GaN 単結晶では、転位密度が $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 以下と低かった。これに対して、サファイア基板上のシード層 12 について測定したところ、転位密度が $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ と高かった。このように、本実施例の方法で GaN 単結晶を成長させることによって、結晶の転位密度を低減できた。

【0040】

転位密度が $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 以下という値は、CD や DVD の読み書き用の半導体レーザの作製に用いられている GaAs 基板と同程度の低転位密度である。したがって、上記実施例によれば、10000 時間以上の寿命を有する半導体レーザを作製するのに十分な特性の GaN 単結晶基板が得られたと考えられる。

【0041】

上記の方法によって GaN 結晶を製造し、その転位密度および PL 強度を測定した。転位密度は $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 以下であった。PL 強度のスペクトルを図 3（b）に示す。図 3（b）のスペクトルの 360 nm 付近のピークの強度は、22（V）であった。比較のため、通常の MOCVD 法で作製した GaN 薄膜の PL 強度を図 3（a）に示す。なお、図 3（a）と図 3（b）とは、スリット幅が異なる条件で測定されたスペクトルである。図 3（a）のスペクトルの 360 nm 付近のピーク強度は、0.48（V）であった。本発明の方法によって得られる結晶は、従来の方法で作製した結晶に比べて 50 倍程度の PL 強度が得られた。

【0042】

なお、本実施例では、ガリウムを用いたGaN単結晶基板の製造について説明したが、基板上に作製する光デバイスの使用波長に対して吸収の少ない基板を製造することが望ましい。そのため、紫外線領域の半導体レーザや発光ダイオード用基板としては、Alが多く含まれ短波長域の光吸収が少ない $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) 単結晶を形成することが好ましい。本発明では、Gaの一部を他のIII族元素に置き換えることによって、このようなIII族窒化物半導体単結晶を形成することも可能である。

【0043】

上記実施例では、簡単な育成装置を用いてGaN単結晶基板を作製したが、より高品質な基板を作製するため、大型の育成装置による基板の製造も可能である。その場合のLPE装置の一例を図4に示す。

【0044】

図4のLPE装置は、ステンレス製のチャンバー31と炉蓋32とを備え、10atmの気圧に耐えられるようになっている。チャンバー31内には、加熱用のヒータ33が配置されている。チャンバー31は、3つのゾーンから構成されており、それぞれには熱電対34a~34cが取り付けられている。3つのゾーンは、温度範囲が $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に収まるように制御されており、炉内の温度は均一に制御される。炉心管35は、炉内の温度の均一性を向上させるとともに、ヒータ33から不純物が混入することを防止するために配置される。

【0045】

炉心管35の内部には、窒化ホウ素(BN)からなる坩堝36が配置されている。坩堝36に材料を投入し、坩堝の温度を上昇させることによって融液37が調製される。種結晶となる基板10は基板固定部38に取り付けられる。図3の装置では、複数枚の基板10を基板固定部38に固定できる。この基板10は、回転モータ39aによって回転される。融液37には、攪拌用のプロペラ40が浸漬できるようになっている。プロペラ40は、回転モータ39bによって回転される。本実施例では、雰囲気圧力が10atm以下であるため通常の回転モータを使用できるが、10atm以上の雰囲気圧力下では、電磁誘導型の回転機構

が使用される。雰囲気ガス（原料ガス）は、ガス源 41 から供給される。雰囲気圧力は、圧力調整器 42 によって調整される。雰囲気ガスはガス精製部 43 によって不純物が除去されたのちに、炉内に送られる。

【0046】

以下、結晶成長の方法について説明する。

【0047】

(1) まず、Ga とフラックスである Na とを、所定の量だけ秤量し、坩堝 26 内にセットする。Ga には、純度が 99.9999%（シックスナイン）のものが用いられる。Na には、精製した Na が用いられる。He 置換したグローブボックス内で Na を加熱して融解し、表面層に現れる酸化物などを除去することによって Na の精製を行うことができる。また、ゾーンリファイニング法によって Na を精製してもよい。チューブ内で Na の融解と固化を繰り返すことによって、不純物を析出させ、それを除去することによって Na の純度を上げることができる。

【0048】

(2) 坩堝内の原材料を融解するため、電気炉内の温度を 900℃まで上昇させ、原材料の融液を調製する。この段階では、種結晶基板は坩堝に投入しない。Ga と Na とを攪拌するため、プロペラを融液中に入れて数時間、融液を攪拌する。雰囲気ガスは、たとえば、窒素ガス、またはアンモニアを含む窒素ガスである。この段階で、Ga や Na と窒素ガスとが反応することを避けるため、窒素ガスの圧力は 1 atm 程度にする。なお、アンモニアを混入すると、より低圧で反応が起こるため、この段階では窒素ガスのみを雰囲気ガスとするが好ましい。

【0049】

(3) 次に、坩堝の温度を 800℃に設定し、融液を過飽和状態とする。また、雰囲気圧力を上昇させる。本実施例では、雰囲気は、たとえば窒素ガスのみで 50 atm とする。次に、種結晶基板を融液の真上まで降下させ、基板の温度を融液の温度に近づける。数分後、種結晶基板を融液中に入れ、GaN 結晶の育成を開始する。

【0050】

(4) 結晶育成中は 10 rpm ~ 200 rpm の範囲の回転速度で基板を回転させる。望ましくは、100 rpm 前後で回転させる。24 時間結晶を育成したのち、基板を上昇させて融液から取り出す。基板を上昇させたのち、基板表面に残っている融液を除去するため、300 rpm ~ 1500 rpm の間で基板を回転させる。望ましくは、1000 rpm 前後で回転させる。その後、基板をチャンバーから取り出す。なお、結晶育成中は、坩堝の温度を一定に保持してもよいが、融液の過飽和度を一定にするため、融液温度を一定の割合で降下させてもよい。

【0051】

本実施例では、エアブリッジ構造の種結晶基板を用いているため、基板の冷却時に、種結晶基板の凸部から GaN 基板が剥離しており、反りのないフラットな GaN 単結晶基板が得られた。

【0052】

得られた基板を評価したところ、転位密度は $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 以下であった。また、得られた基板の PL 強度は、通常の MOCVD 法で作製した GaN 薄膜の PL 強度の 50 倍程度であった。

【0053】

本実施例では、Na のみのフラックスを用いたが、Li、Na、K フラックスや Ca などのアルカリ土類金属との混合フラックスを用いても、同様の効果が得られる。たとえば、Na と Ca の混合フラックスでは、Ca を 10 % 程度混入することで、より低圧での結晶育成が可能となる。

【0054】

本発明によれば、サファイア基板を含まず、反りがなく、転位密度が低い GaN 単結晶基板を、量産性よく製造できる。そのため、高い信頼性を有するデバイスを製造可能な基板を低コストで供給できる。特に、反りがなく、基板全域において転位密度が低いことによって、半導体レーザなどのデバイス製造プロセスを簡素化でき、また高い歩留まりでデバイスを製造できる。

【0055】

(実施例 2)

実施例 2 では、実施例 1 で得られた基板を用いて半導体レーザを作製する一例について説明する。半導体レーザ 90 の構造を図 5 に示す。

【0056】

まず、上記実施例で得られる基板 91 上に、キャリア密度が 5×10^{18} 以下になるように Si をドーピングした n 形 GaN からなるコンタクト層 92 を形成する。基板 91 は、サファイア上に III 族窒化物結晶が形成された基板または III 族窒化物結晶からなる基板である。GaN 系の結晶 (Ga と N とを含む結晶) では、不純物として Si を添加すると Ga の空孔が増加する。この Ga の空孔は容易に拡散するため、この上にデバイスを作製すると寿命などの点で悪影響を与える。そのため、キャリア密度が 3×10^{18} 以下になるようにドーピング量を制御する。

【0057】

次に、コンタクト層 92 上に、n 形 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ からなるクラッド層 93 と n 形 GaN からなる光ガイド層 94 とを形成する。次に、 $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{N}$ からなる井戸層 (厚さ約 3 nm) と GaN からなるバリア層 (厚さ約 6 nm) とによって構成された多重量子井戸 (MQW) を活性層 95 として形成する。次に、p 形 GaN からなる光ガイド層 96 と p 形 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ からなるクラッド層 97 と、p 形 GaN からなるコンタクト層 98 とを形成する。これらの層は公知の方法で形成できる。半導体レーザ 90 はダブルヘテロ接合型の半導体レーザであり、MQW 活性層におけるインジウムを含む井戸層のエネルギーギャップが、アルミニウムを含む n 形および p 形クラッド層のエネルギーギャップよりも小さい。一方、光の屈折率は、活性層 95 の井戸層が最も大きく、以下、光ガイド層、クラッド層の順に小さくなる。

【0058】

コンタクト層 98 の上部には、幅が $2 \mu\text{m}$ 程度の電流注入領域を構成する絶縁膜 99 が形成されている。p 形のクラッド層 97 の上部および p 形のコンタクト層 98 には、電流狭窄部となるリッジ部が形成されている。

【0059】

p 形のコンタクト層 98 の上側には、コンタクト層 98 とオーミック接触する p 側電極 100 が形成されている。p 側電極 100 は、ニッケル (Ni) と金 (

Au) との積層体からなる。

【0060】

n 形のコンタクト層 92 の上側には、コンタクト層 92 とオーミック接触する n 側電極 101 が形成されている。n 側電極 101 は、チタン (Ti) とアルミニウム (Al) との積層体からなる。

【0061】

上記方法で製造された半導体レーザのデバイス評価を行った。得られた半導体レーザに対して、p 側電極と n 形電極との間に順方向の所定の電圧を印加すると、MQW 活性層に p 側電極から正孔、n 側電極から電子が注入され、MQW 活性層において再結合し光学利得を生じて、発振波長 404 nm でレーザ発振を起こした。

【0062】

本実施例の半導体レーザは、基板として、転位密度が $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 以下と低い基板を用いているため、高転位密度の GaN 基板上に作製した半導体レーザと比較して、しきい値の低下、発光効率の向上、信頼性の向上が見られた。

【0063】

本発明によって得られる基板を用いて LD や LED を作製する効果として、以下のことが挙げられる。サファイア基板が除去でき、反りがなく転位密度が低い GaN 単結晶基板を用いることによって、LD 作製プロセス中のマスク合わせなどが容易かつ正確に行えるため、高い信頼性を有する LD を高い歩留まりで作製することができる。また、反りがなく転位密度が低い GaN 単結晶基板を用いることで、デバイスへの歪み影響を低減できるため、デバイスの信頼性を向上できる。基板全域で転位密度が低いため、ワイドストライプ型 LD において、高い信頼性を実現できる。さらに、GaN 基板を用いることで劈開が可能となり、ドライエッチング工程が不必要となり、製造プロセスを簡素化でき、デバイスを低コストに製造できる。

【0064】

(実施例 3)

実施例 3 では、基板に凹凸を形成する方法の一例について説明する。まず、図

6 (a) に示すように、(0001) 面のサファイア (結晶性 Al_2O_3) からなるサファイア基板 61 上に、空隙となる凹凸部を形成する。凹凸部は、フォトリソグラフィによりストライプのレジストパターンを形成し、塩素ガスを用いたドライエッチングによって形成する。

【0065】

次に、図 6 (b) に示すように、空隙部となる凹部の部分にのみ SiN_x 膜 62 を形成する。具体的には、まず、凸部にレジストパターンを形成し、その後、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) スパッタ法を用いて、窒化シリコン (SiN_x) からなる薄膜を堆積させる。レジスタパターンをリフトオフすることによって、凹部に SiN_x 膜を形成できる。

【0066】

次に、MOCVD 法によって GaN からなるシード層 63 をサファイア面である凸部に形成する。具体的には、基板温度が約 $1020^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ になるようにサファイア基板を加熱したのち、トリメチルガリウム (TMG) と NH_3 とを基板上に供給することによって、 GaN からなるシード層を成膜する。なお、シード層の III 族元素は、ガリウムに限らず、アルミニウムまたはインジウムを含んでもよい。すなわち、シード層は、組成式 $\text{Al}_u\text{Ga}_v\text{In}_{1-u-v}\text{N}$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ である) で表される半導体結晶であればよい。このようにして得られた III 族窒化物半導体の結晶層を種結晶として、結晶成長を行う。

【0067】

(実施例 4)

実施例 1 においては、フラックスを用いた LPE 法によって、エアブリッジ構造の種結晶基板上に GaN 単結晶を形成した。しかしながら、このエアブリッジ構造の基板は昇華法による結晶育成の種結晶としても利用することができる。この場合の結晶成長装置の一例として、結晶成長装置を図 7 に示す。

【0068】

図 7 の結晶成長装置は、電気炉 81 を備える。電気炉 81 の内部には石英管 82 が設置され、その中に GaN パウダー 83 が入ったボロンナイトライド (BN

）製の坩堝 84 が置かれている。電気炉 81 内は、10 体積％程度の NH_3 ガスを含む窒素ガス雰囲気となっている。坩堝 84 の温度を上昇させると GaN パウダー 83 が窒素ガス（ NH_3 ガス）と反応して分解し、上方に飛び出し、基板ヒータ 85 によって加熱された基板 86 上に付着する。基板ヒータ 85 上に取り付けられる基板には、実施例 1 で説明したエアブリッジ構造の種結晶基板を用いることができる。 GaN 種結晶基板上に、 GaN 単結晶を育成した後、電気炉内の温度を降下させ、基板ヒータの温度も降下させると、サファイア基板の線膨張係数と育成した GaN 結晶の線膨張係数との差によって、育成した GaN 単結晶がサファイア基板から剥離した。

【0069】

なお、上記実施例の方法では、 c 面 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ （ただし $0 \leq x \leq 1$ ）基板を種結晶として用いることができるが、他の面方位の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ （ただし $0 \leq x \leq 1$ ）基板を種結晶基板として用いても、組成式 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ （ただし $0 \leq x \leq 1$ ）で表される単結晶基板が得られる。例えば、 a 面 GaN 基板を種結晶として用いた場合、得られた単結晶基板を用いて発光ダイオードを形成すると、ピエゾ効果がないので、正孔と電子とを効率よく再結合させることができ、発光効率の向上が可能である。

【0070】

本発明の製造方法によって得られる基板を用い、この基板上に III 族窒化物結晶をエピタキシャル成長させることによって、LD や LED などの半導体素子を備える半導体装置が得られる。

【0071】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、良質な III 族窒化物結晶のみからなり反りが小さい基板を容易に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の製造方法の一例を示す工程断面図である。

【図 2】 本発明の製造方法に用いられる製造装置の一例を示す模式図である。

。

【図 3】 (a) 従来の方法によって得られる GaN 結晶および (b) 本発明によって得られる GaN 結晶の PL 強度を示す図である。

【図 4】 本発明の製造方法に用いられる製造装置の他の一例を示す模式図である。

【図 5】 本発明の製造方法で製造された基板を用いた半導体装置の一例を示す断面図である。

【図 6】 本発明の製造方法の一例を示す工程断面図である。

【図 7】 本発明の製造方法に用いられる製造装置の他の一例を示す模式図である。

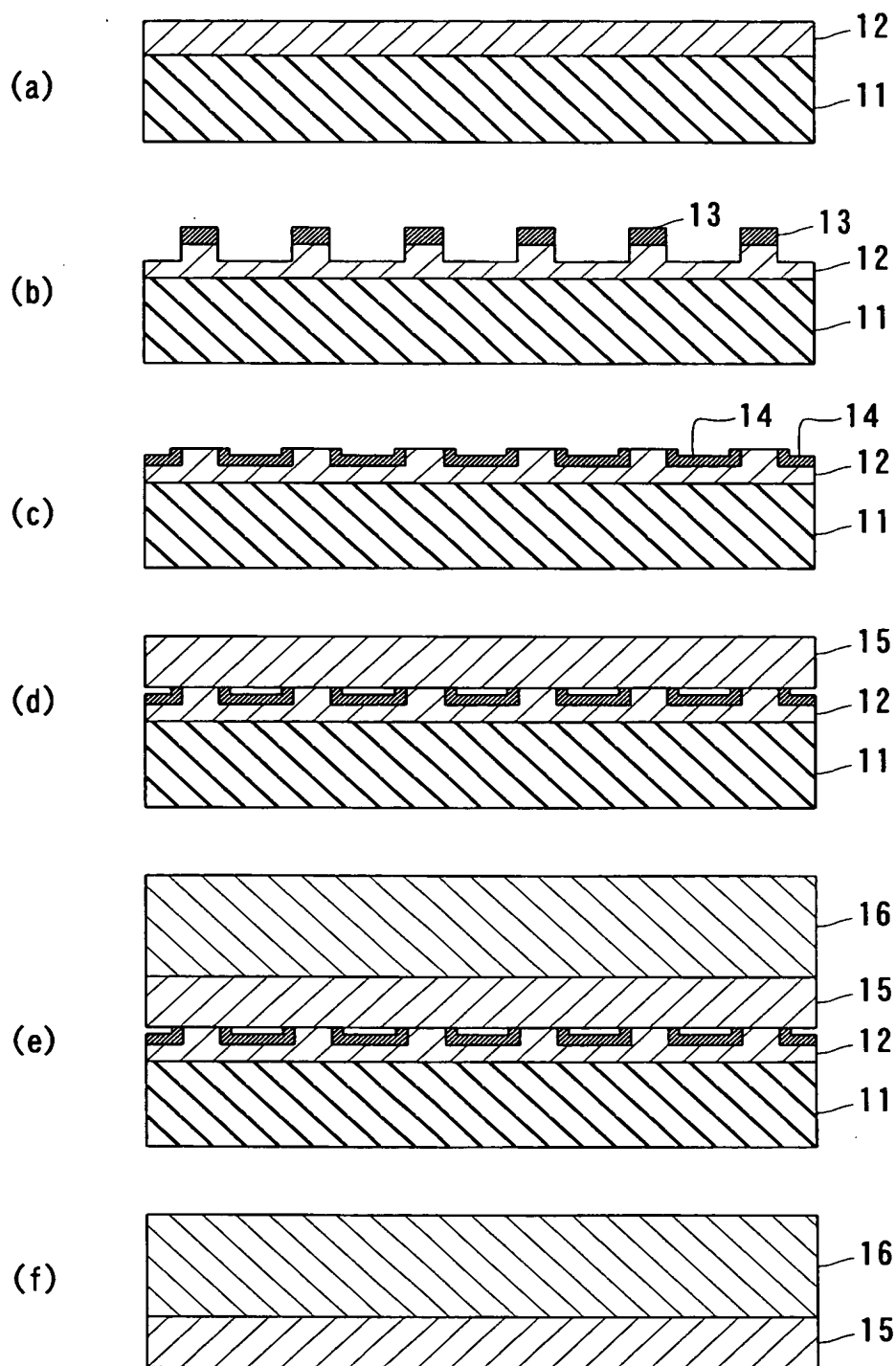
【符号の説明】

- 11 サファイア基板
- 12 シード層
- 13 レジストパターン
- 14 マスク膜
- 15 選択成長層
- 16 GaN 結晶
- 16 種結晶基板
- 61 サファイア基板
- 62 SiN_x 膜
- 63 シード層

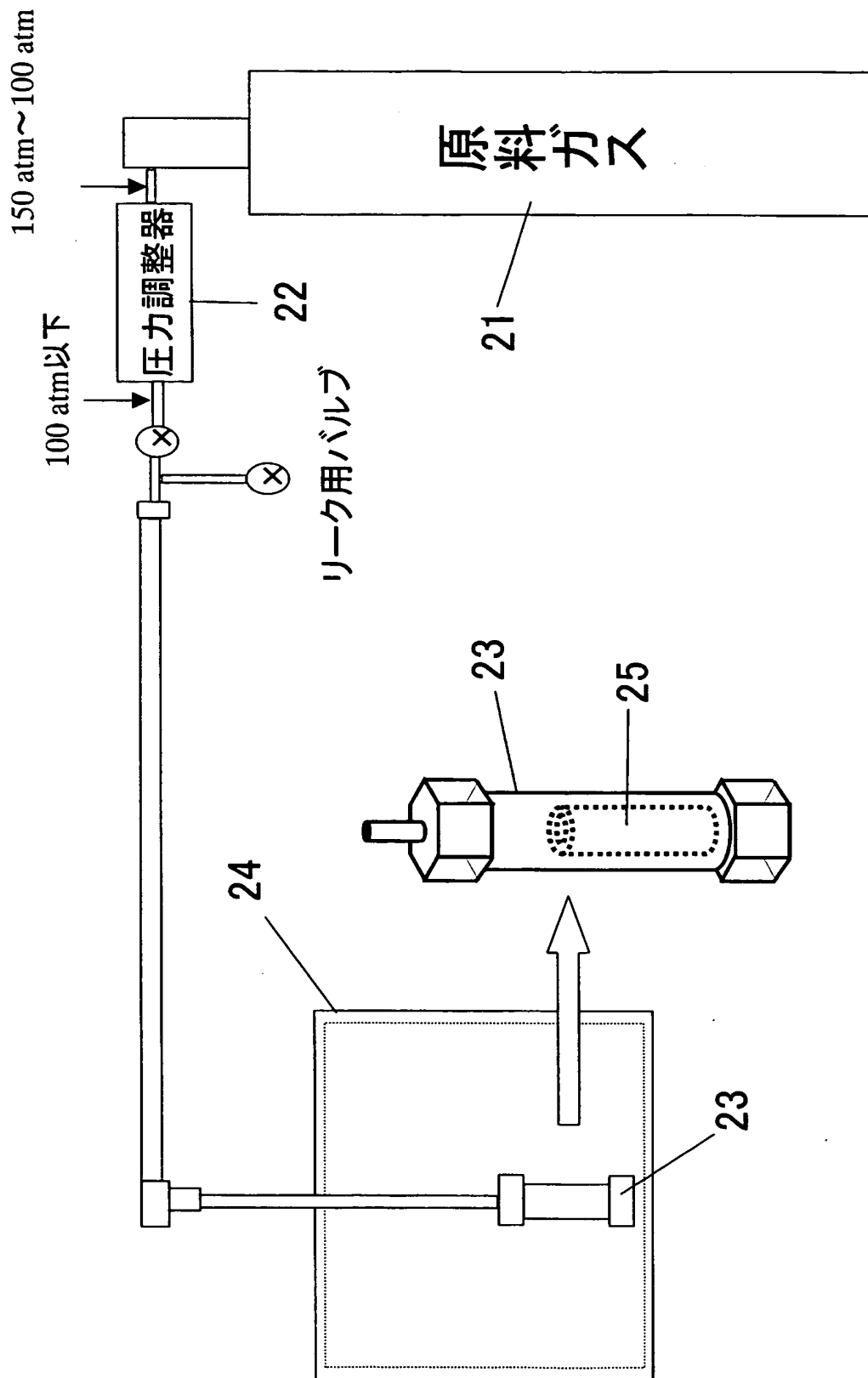
【書類名】

図面

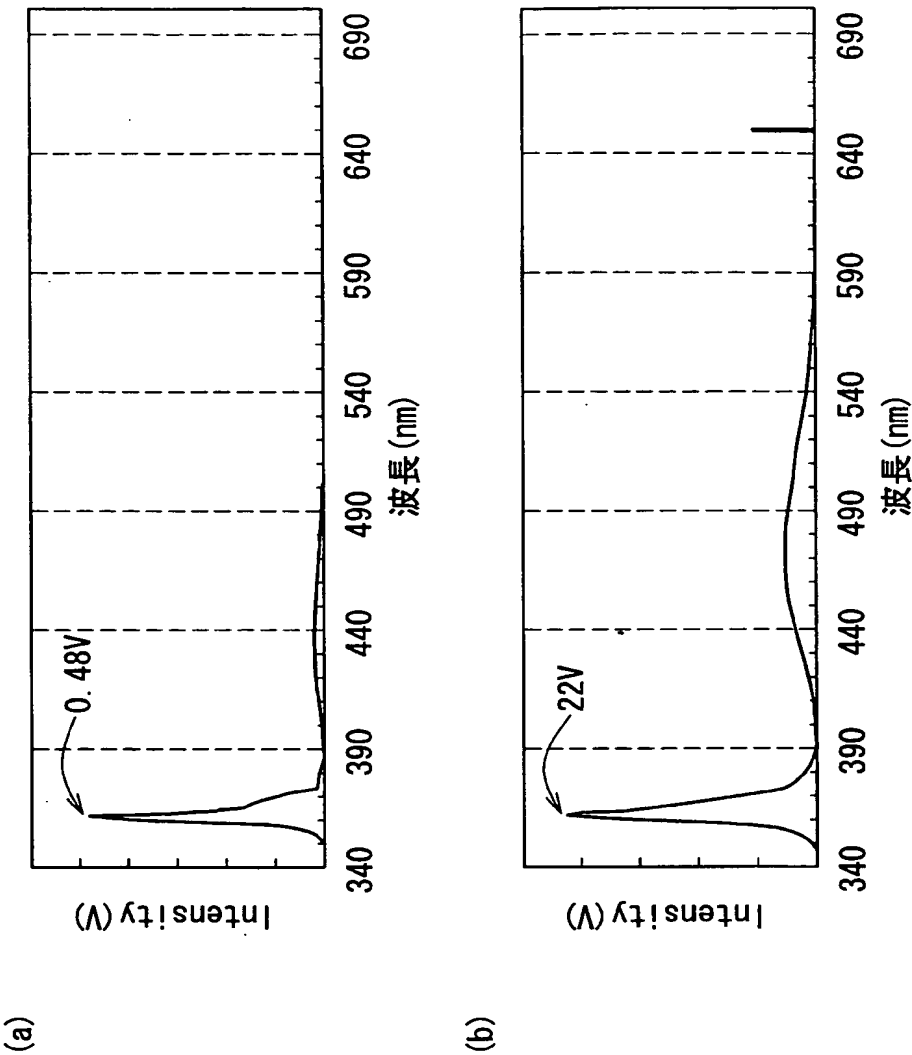
【図 1】



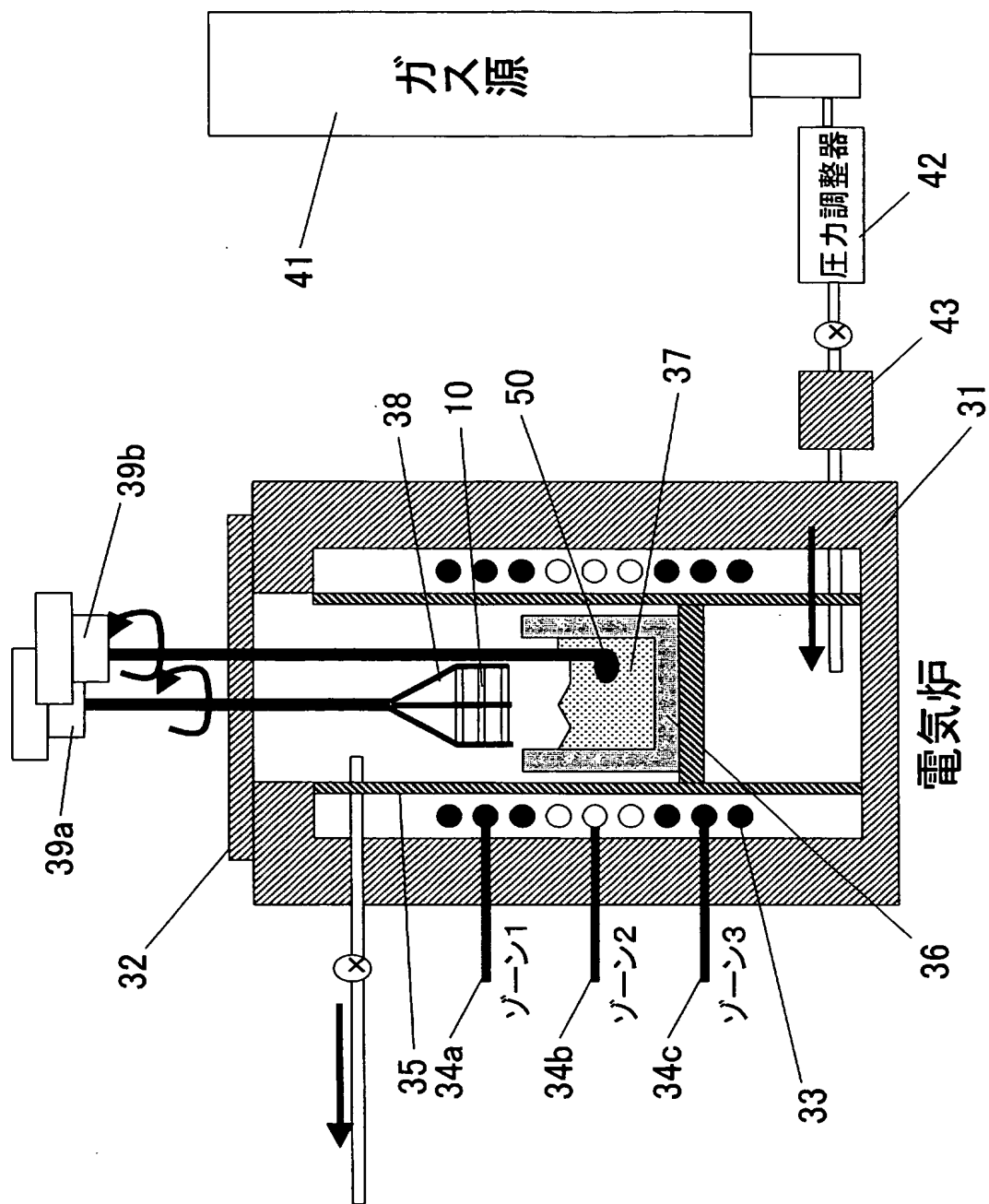
【図 2】



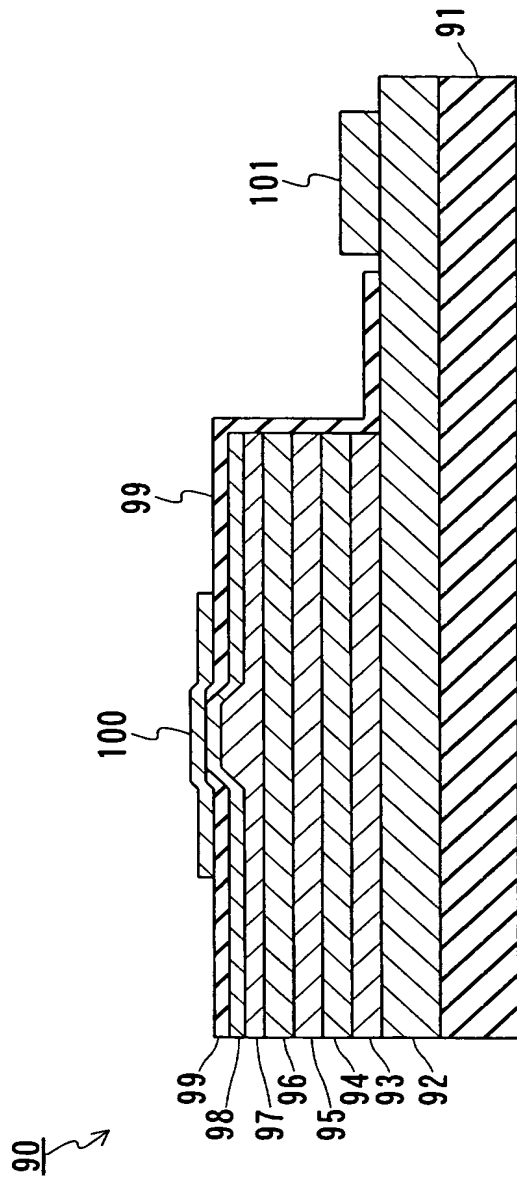
【図 3】



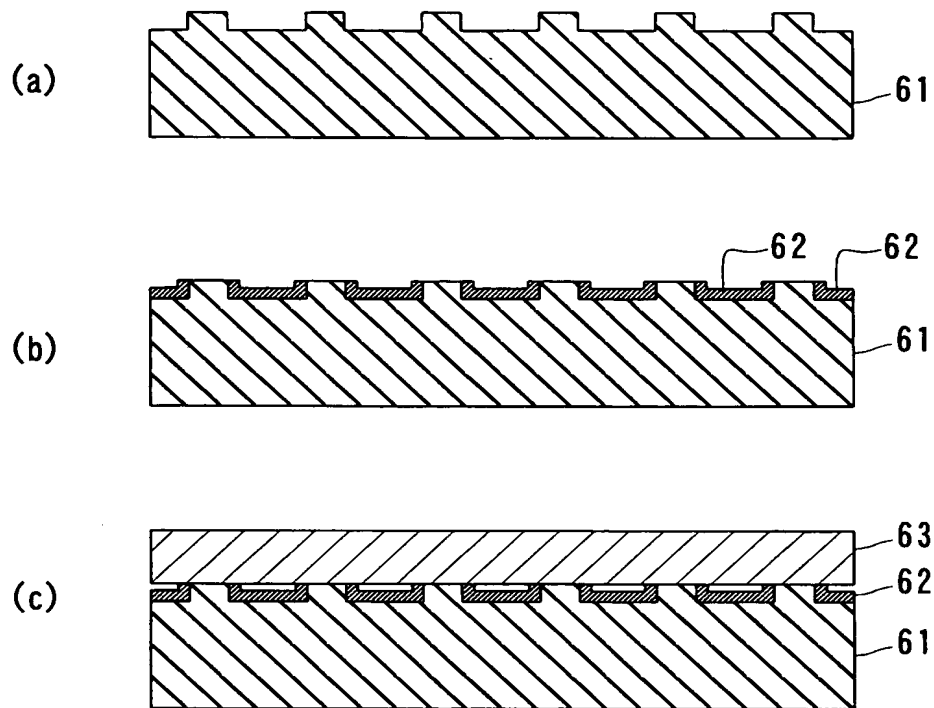
【図 4】



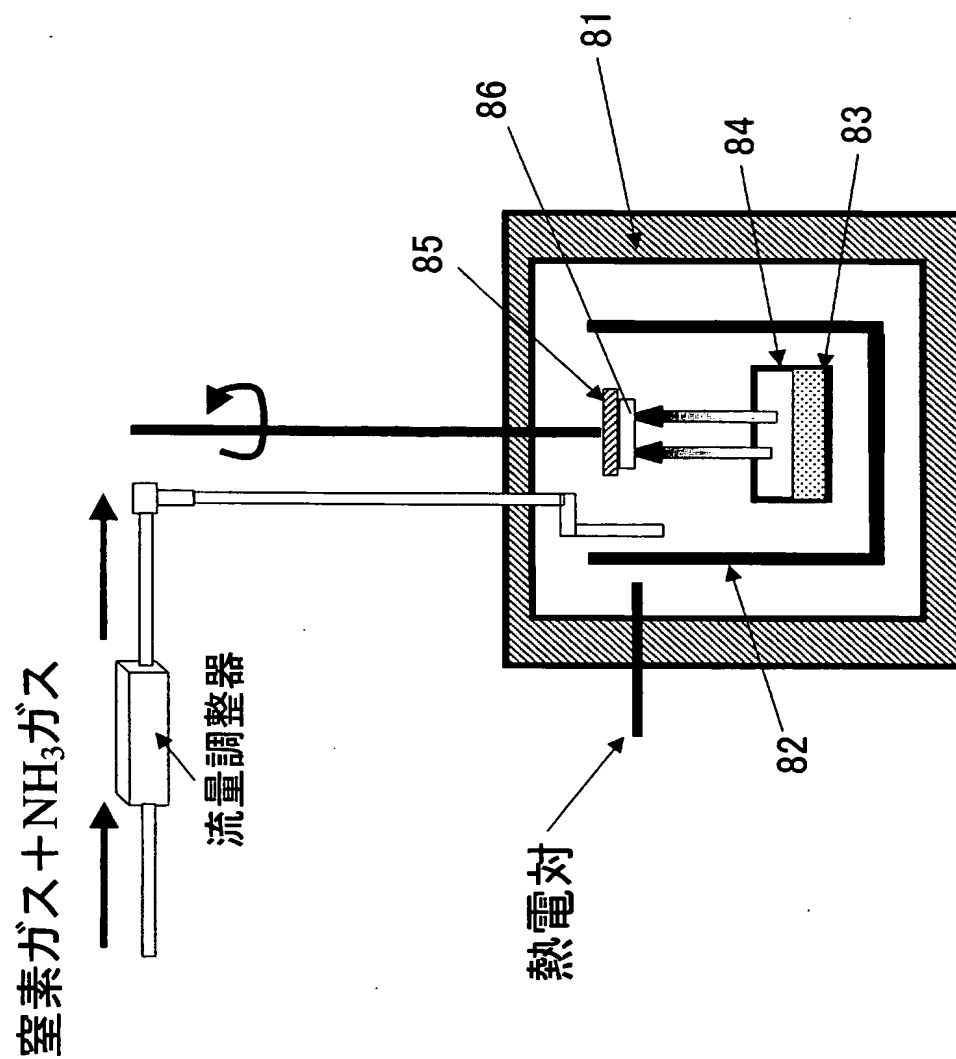
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良質なIII族窒化物結晶のみからなり反りが小さい基板を製造する方法およびそれによって得られる基板を用いた半導体装置を提供する。

【解決手段】 基板（サファイア基板 1 1）上に、空隙を備えるIII族窒化物層（シード層 1 2 および選択成長層 1 5）を形成する工程と、窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも 1 つのIII族元素とアルカリ金属とを含む融液に上記III族窒化物層の表面を接触させることによって、上記少なくとも 1 つのIII族元素と窒素とを反応させて上記III族窒化物層上にIII族窒化物結晶（G a N 結晶 1 6）を成長させる工程と、上記基板を含む部分と上記III族窒化物結晶を含む部分とを、上記空隙の近傍において分離する工程とを含む。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 1 1 5 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社